Die Auflösungsgeschwindigkeit polymerer Stoffe

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Frithjof Asmussen
aus Berlin

1962

Druck:

Ernst - Reuter - Gesellschaft
der Förderer und Freunde der Freien Universität e.V.

Dissertations - Druckstelle

Berlin-Dahlem, Garystr. 45, Tel.: 76 52 61, App. 668

Die Auflösungsgeschwindigkeit polymerer Stoffe

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Frithjof Asmussen
aus Berlin

1. Referent : Herr Professor Dr. K. Ueberreiter

2. Referent : Herr Professor Dr. K.F. Jahr

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1962

Tag der Promotion: 19. Dez. 1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

1) E i n l e i t u n g 5

2) E x p e r i m e n t e l l e r T e i l

21) Herstellung und Fraktionierung von Polystyrol 8
211) Hochpolymere 8
212) Niederpolymere 8
22) Molekulargewichtsbestimmung 8
221) Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung 9
222) Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung 9
223) Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung 10
23) Herstellung der Auflösungsproben 10
24) Lösungsmittel 11
25) Meßvorrichtung 11
26) Beschreibung des Auflösungsversuches 11
27) Messung der Auflösungsgeschwindigkeit im strömungslosen Raum 12
28) Meßgenauigkeit 13
29) Mikroskopische Messung der Eindringgeschwindigkeit und der Quellschichtdicke 13

3) E r g e b n i s s e u n d D i s k u s s i o n

31) Mathematische Beschreibung des Auflösungsvorganges 15
32) Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit 20
33) Temperaturabhängigkeit der Quellschichtdicke 21
34) Allgemeiner Aufbau der Quellschicht 22
35) Diffusionskoeffizienten 23
36) Molekulargewichtsabhängigkeit des Auflösungsprozesses 26
361) Molekulargewicht und Auflösungsgeschwindigkeit 26
362) Molekulargewicht und Quellschicht 27
363) Molekulargewicht und Diffusionskoeffizient 28
364) Quellschicht und Makromolekülknäuel 28
37) Auflösungsgeschwindigkeit und chemische Konstitution des Lösungsmittels 29
38) Thermodynamische und kinetische "Güte" eines Lösungsmittels 30

4) Z u s a m m e n f a s s u n g 32

5) T a b e l l e n 34

6) A b b i l d u n g e n 43

7) L i t e r a t u r 50

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546822_0008

1) Einleitung

Die ersten systematischen Auflösungsmessungen wurden 1897 von Noyes und Whitney[1] durchgeführt. Sie lösten Bleichlorid bzw. Benzoesäure in Wasser und vermuteten schon damals, daß die Geschwindigkeit des Auflösungsprozesses durch Diffusionsvorgänge an der Oberfläche des festen Stoffes beeinflußt wird. 1904 verfeinerten Nernst[2] und Brunner[3] die Methodik und konnten an Hand vieler Versuche die Annahmen von Noyes und Whitney bestätigen und erweitern.

Zur Theorie sei folgendes gesagt:
In einer turbulent strömenden Flüssigkeit bildet sich an der Oberfläche einer festen Phase eine laminar strömende Grenzschicht, in der die Flüssigkeitsmoleküle durch Adhäsion bis auf die Geschwindigkeit Null abgebremst werden[4]. Löst sich der feste Stoff in der gut gerührten Flüssigkeit, so ist innerhalb der Grenzschicht ein Stofftransport normal zur Oberfläche nur durch Diffusion möglich. Dabei fällt in der Grenzschicht die Konzentration an Gelöstem vom Sättigungswert bis auf die Konzentration des Lösungsmittels ab, da außerhalb der Schicht die Turbulenz der Flüssigkeit für sofortigen Konzentrationsausgleich sorgt. Die Auflösungsgeschwindigkeit, d.h. die aufgelöste Menge pro Flächen- und Zeiteinheit J_i ist dem sich einstellenden Konzentrationsgradienten $\partial c_i/\partial x$ nach dem 1. Fickschen Gesetz proportional:

$$J_i = -D_i \, \partial c_i/\partial x$$

D_i ist der differentielle Diffusionskoeffizient des transportierten Stoffes i.

Nach den Gesetzen der Hydrodynamik ist die Schichtdicke stark von der Außenströmung abhängig. Bei einem Auflösungsversuch beeinflußt somit eine Veränderung der Rührgeschwindigkeit den Konzentrationsgradienten und damit auch die Auflösungsgeschwindigkeit. Allgemein läßt sich sagen, daß der Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf eine Reaktionsgeschwindigkeit ein gutes Kriterium dafür ist,

daß der Prozeß im Diffusionsgebiet abläuft.

Eine Reihe weiterer Arbeiten[5-21] über die Kinetik des Auflösungsprozesses mikromolekularer, kristalliner Stoffe bestätigen die Theorie und zeigen, daß die Geschwindigkeit eines Auflösungsvorganges gut zur Charakterisierung eines Stoffsystems herangezogen werden kann.

Das Verhalten hochpolymerer Stoffe bei der Auflösung ist dagegen ziemlich unbekannt. Einige vorwiegend qualitative Versuche machten Corbiere, Terra und Paris[22], indem sie die Eindringtiefe eines Lösungsmittelgemisches in einer gepreßten Polyvinylchlorid-Tablette ermittelten, um Aussagen über die Qualität des Lösungsmittels machen zu können. Taube, Hoard[23] und De Haan[24] studierten die Lösungseigenschaften einiger organischer Flüssigkeiten an Polymerfolien, indem sie die Zeitspanne bis zum Zerfall der Folien bestimmten, während Delmonte[25] die Abnahme der Scherkraft in Polymeren bei der Quellung untersuchte.

Quantitatives ist aber über den Auflösungsvorgang von Polymeren bislang nicht bekannt, ebensowenig kennt man den Mechanismus des Prozesses. Es wurde deshalb diese Arbeit begonnen mit dem Ziel, den Mechanismus des Prozesses zu studieren und ihn quantitativ zu erfassen. In einer vorläufigen Studie[26] gelang es, eine Apparatur zu entwickeln, die Konzentrationsänderungen von Null bis 0,2 Prozent an Polymerem in der Lösung laufend zu messen gestattete. Sie benutzte die Messung der Änderung des Brechungsindex zur Erfassung der Konzentration an gelöstem Polymeren im anfangs reinen Lösungsmittel, da der Brechungsindex die Konzentration äußerst genau zu messen erlaubt.

Es soll im folgenden die Arbeitsweise dieser Methode geschildert werden und über die Temperatur- und Molekulargewichtsabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln berichtet werden.

Außerdem wird eine Mikromethode beschrieben, mit der man die Eindringgeschwindigkeit des Lösungsmittels in den festen Stoff verfolgen kann; bei Indikatorzugabe wird zusätzlich noch die Grenzschicht sichtbar. Der Aufbau der

Grenzschicht – bei der Auflösung von Polymeren Quellschicht genannt – und die Dicke dieser Schicht werden eingehend untersucht.

Die Diffusionskoeffizienten und die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses lassen sich aus den Meßdaten ermitteln. Abschließend wird eine kinetische Güte des Lösungsmittels definiert und mit der thermodynamischen Güte verglichen.

2) Experimenteller Teil

21) Herstellung und Fraktionierung von Polystyrol

211) Hochpolymere

Die Polymerisation eines monomeren Stoffes läßt Makromoleküle von verschiedener Größe in statistischer Verteilung entstehen. Durch veränderte Polymerisationsbedingungen wird nur das Maximum der Verteilung verschoben. Um aber ein Polymeres von annährend gleicher Kettenlänge zu bekommen, ist eine Fraktionierung notwendig. Dabei wird zumeist die unterschiedliche Löslichkeit der Polymerketten und die große Temperaturabhängigkeit des Lösungsgleichgewichts ausgenutzt[27].

In dieser Arbeit wurde ein vom Stabilisator gereinigtes und im Vakuum destilliertes monomeres Styrol thermisch ohne Katalysator bei 250°, 200° und 150°C im Bombenrohr polymerisiert. Eine 3%ige Methyläthylketon - Benzol-Lösung der erhaltenen drei Polymerisate wurde bei erhöhter Temperatur mit Methanol bis zur Fällung versetzt. Eine langsame Temperaturerniedrigung ließ dann die Fraktionen ausfallen, die anschließend abgetrennt, umgefällt und in der Nähe der Glastemperatur im Vakuum scharf getrocknet wurden.

212) Niederpolymere

Hier wurde analog zu Kap. 211) verfahren, nur wurden die Fraktionen aus einer Acetonlösung eines kurzkettigen Polystyrolbalsams gewonnen, wobei Wasser als Fällungsmittel diente.

22) Molekulargewichtsbestimmung

Die Fraktionierungen ergaben 19 Fraktionen, deren Molekulargewichte ein Gebiet von M = 429 bis M = 973 000 umfaßten (Tab.1). Die Molekulargewichte der Fraktion 1 bis 10 wurden viskosimetrisch und osmometrisch bestimmt, während die Fraktion 10 bis 19 kryoskopisch vermessen wurden.

221) Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung

Die spezifischen Viskositäten der betreffenden Fraktionen konnten in Benzol bei verschiedenen Konzentrationen im Durchlaufviskosimeter nach Umstätter[28,29] bei 25°C gemessen werden. Die Viskositätszahl $[\eta]$ ist durch

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$$

gegeben und wird durch Auftragung von η_{sp}/c gegen c und anschließende graphische Extrapolation der Meßpunkte bei der Konzentration c = 0 erhalten. Nach Mark[30] und Houwink[31] gilt für geknäuelte Makromoleküle in verdünnter Lösung

$$[\eta] = K\, M^a,$$

wobei M das Molekulargewicht und K sowie a stoffabhängige Konstanten sind. Für gut fraktionierte Polystyrole in einem Molekulargewichtsbereich von 10^3 bis $2 \cdot 10^6$ gibt Pepper[32] für das Zahlenmittel des Molekulargewichts folgende Konstanten an: $K = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$, a = 0,66.

222) Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung

Die Brauchbarkeit der viskosimetrischen Konstanten wurde durch osmotische Messungen an zwei Fraktionen (Nr. 2 und 3) geprüft und bestätigt. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten mit einem Glasosmometer nach Hellfritz und einem Ultracellafilter der Durchlässigkeitsstufe "fein". Es wurde in Benzol bei 25°C nach der statischen Methode gearbeitet, wie sie von Ueberreiter und Krull[33] beschrieben wurde. Für ideale sehr verdünnte Lösungen gilt nach van't Hoff:

$$\pi v = n R T$$

$$\text{oder} \qquad \pi = \frac{c}{M} R T$$

π = Osmotischer Druck

Daraus ergibt sich für das Molekulargewicht des gelösten Makromoleküls:

$$M = \frac{R T}{\pi} c \qquad \text{für } c \to 0$$

oder $$M = R\,T/\lim_{c \to 0}(\pi/c)$$

Zur Auswertung wird π/c gegen c aufgetragen und der Wert $\lim(\pi/c)$ bei $c = 0$ gewonnen.

223) Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung

Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung polymerer Lösungen eignet sich besonders für die Molekulargewichtsbestimmung von kurzkettigen Polymeren. Für das Molekulargewicht gilt:

$$M_2 = E_G \frac{1000}{\Delta t} \frac{m_2}{m_1}$$

M_2 = Molekulargewicht des Polymeren
E_G = Kryoskopische Konstante
Δt = Gefrierpunktserniedrigung
m_1 = Masse des Lösungsmittels
m_2 = Masse des Polymeren

Die Bestimmungen wurden in 17,6 g Benzol ($E_G = 5{,}07$) bei mehreren Polymerkonzentrationen durchgeführt, wobei die Größe $\Delta t/(m_2/m_1)$ bei $m_2/m_1 = 0$ graphisch ermittelt wurde.

23) Herstellung der Auflösungsproben

Für die Auflösungsversuche war es notwendig, die Polymersubstanz in eine geeignete Form zu bringen, um eine konstante Oberfläche zu erhalten. Die kurzkettigen Polystyrole (Fraktion 10 bis 19) ließen sich kurz oberhalb der Fließtemperatur[34)] direkt in zylindrische Aluminium-Näpfchen zu einer glasklaren Probe einschmelzen, während die restlichen Fraktionen (1 bis 9) mit einer Vakuumpresse in die gewünschte Form gebracht wurden. Die in einem Näpfchen aufgenommene Polymermenge betrug 0,3 g bei einer konstanten Lösungsmittel-Polymer-Berührungsfläche von 1,245 cm^2. Spannungen in der glasigen Probe konnten durch Tempern in der Nähe der Glastemperatur ausgeglichen werden.

24) Lösungsmittel

Die Auflösungsgeschwindigkeit wurde in den Lösungsmitteln Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Amylacetat, Äthylacetat, Methyläthylketon und Dioxan gemessen. Die Reinigung erfolgte durch sorgfältige Destillation nach vorangegangener Trocknung. Aus einer automatischen Bürette, in der das Lösungsmittel unter Luftabschluß aufbewahrt wurde, konnte man das Lösungsmittel direkt in die Auflösungsapparatur einfließen lassen. Dabei wurde so viel abgemessen, daß bei der Meßtemperatur immer ein Lösungsmittelvolumen von 60 cm^3 vorlag.

25) Meßvorrichtung

In Abb.1 ist die Auflösungsapparatur schematisch wiedergegeben. Sie ist gegenüber einer früheren Anlage[35] verfeinert worden. Besonders die Temperaturkonstanz des Ofens, die Einführung und Vortemperierung der Polymerprobe konnten wesentlich verbessert werden. Die Apparatur besteht aus einem elektrisch beheizten Metallblock-Thermostaten und einem Einsatz, der die eigentliche Meßvorrichtung aufnimmt. Refraktometer, Rührer, Thermometer und Polymerprobe tauchen in einen Glasbehälter, der mit Lösungsmittel gefüllt ist. Eine Glühlampe sorgt für eine gute Beleuchtung des Refraktometerprismas.

Die Messungen unterhalb der Zimmertemperatur erfordern zusätzlich einen Kühlmantel. Er besteht aus einem Kryostaten, der mit flüssiger Luft gekühlt wird. Der Meßthermostat kann in den Kryostaten eingesetzt werden, wobei dessen Temperatur 1 - 2°C unter der Meßtemperatur gehalten wird.

26) Beschreibung des Auflösungsversuches

Hat die Polymerprobe in der Apparatur die Versuchstemperatur erreicht, so läßt man die Probe in das Lösungsmittel gleiten. Das Lösungsmittel dringt in das Polymere ein und läßt an der Grenzfläche zwischen fest und flüssig eine Schicht aus gequollenem Polymeren entstehen, über

welche die Konzentration (Volumenbruch) von eins auf Null abfällt. Erst nachdem die Grenz- oder Quellschicht eine konstante Stärke erreicht hat, gehen nennenswerte Polymermengen in Lösung. Da ein Rührer für eine gute Strömung im Lösungsmittel sorgt, wird am Refraktometer ein Ansteigen der Polymerkonzentration sofort durch Zunahme des Brechungsindex der Lösung angezeigt. Abb.2 zeigt typische Auflösungskurven für Polymere in einem organischen Lösungsmittel bei drei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven verlaufen nach einer Induktionsperiode – der Quellzeit – linear, es gehen also in gleichen Zeiten gleiche Polymermengen in Lösung, womit ein quasi-stationärer Zustand der Auflösung erreicht ist. Da nur bis zu der geringen Konzentration von maximal 0,2% an Polymerem in der Lösung gemessen wird, sind die Skalenteile des Refraktometers der in Lösung gegangenen Menge an Polymerem direkt proportional. In dieser Arbeit wird die Auflösungsgeschwindigkeit durch die in einer Minute gelöste Menge $\dot{m} = dm/dt$ in g/min, oder durch die sogenannte Eindringgeschwindigkeit $\dot{s} = ds/dt$ in cm/sec angegeben.

27) Messung der Auflösungsgeschwindigkeit im strömungslosen Raum

Mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung sind nur Relativmessungen möglich, da die Auflösungsgeschwindigkeit mit einer Apparatekonstanten, die durch die Form des Auflösungsgefäßes und die Strömung des Lösungsmittels beeinflußt wird, behaftet ist. Schützt man dagegen das Polymere vor der aufprallenden Rührerströmung durch einen Käfig aus Drahtnetz, so wird an der Oberfläche der Tablette nur noch ein freier Konvektionsstrom[36] wirksam, dessen Größe von der Dichtedifferenz Lösungsmittel - gequollenes Polymeres und der Viskosität abhängig ist. Die durch die größere Dichte abgleitenden gequollenen Polymerteile treten durch die Maschen des Käfignetzes, werden hier sofort von der Rührerströmung erfaßt und am Refraktometer angezeigt. Die Auflösungsgeschwindigkeiten und Quellzeiten sind jetzt

nicht mehr von der Form des Gefäßes, der Rührerfrequenz und -charakteristik abhängig. Sie stellen somit absolute Größen dar, die jederzeit in anderen Auflösungsapparaten reproduzierbar sind.

28) Meßgenauigkeit

Zur Bestimmung der aufgelösten Polymermenge sind mit dem Refraktometer nur Differenzmessungen des Brechungsindex n notwendig, die mit einer Genauigkeit von $\Delta n = \pm 3 \cdot 10^{-6}$ ausgeführt werden können. Das entspricht einer Empfindlichkeit von 1 - 2 mg des gelösten Polymeren bei einem Lösungsmittelvolumen von 60 ccm. Berücksichtigt man weiter einen Bürettenfehler von $\pm 3 \cdot 10^{-2}$ ccm und eine Temperaturschwankung von $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ °C, so ergibt sich ein Apparatefehler von 2 - 3%. Dazu kommen Schwankungen des Ergebnisses infolge der etwas unterschiedlich strukturierten Probe. Bei sorgfältiger Präparierung der Polymerprobe läßt sich der relative Fehler der Gesamtmessung mit 5% angeben.

29) Mikroskopische Messung der Eindringgeschwindigkeit und der Quellschichtdicke

Das Eindringen eines Lösungsmittels in einer zwischen zwei Objektträgern eingeschmolzenen Polymerfolie beobachtete mit dem Mikroskop zuerst Hartley[37]. Er stellte fest, daß sich zwischen Polymerem und Lösungsmittel eine scharfe Grenzlinie bildet, die sich durch Lösungsmittel-Diffusion zum Polymeren hin verschiebt. Da hier eine nicht-stationäre Diffusion vorliegt, bewegt sich die Grenzlinie proportional $t^{1/2}$ (t = Zeit). Mit einer besonderen Meßeinrichtung gelang es nun in dieser Arbeit, an der Grenzfläche des zwischen Objektträgern eingeschmolzenen Polymeren einen quasi-stationären Zustand der Diffusion zu erreichen, indem man für eine gute Lösungsmittelströmung zwischen den Objektträgern sorgte. Die Verschiebung der Grenzlinie zwischen fester und flüssiger Phase in Ab-

hängigkeit von der Zeit gibt sofort die Eindringgeschwindigkeit oder den Diffusionsstrom des Lösungsmittels in cm/sec an.

Auch bei dieser Anordnung zeigt sich zu Beginn des Versuches ein nicht-stationärer Teil der Auflösung, der nach erfolgtem Aufbau der Quellschicht in den quasi-stationären Teil mit konstanter Eindringgeschwindigkeit übergeht. Eine typische Auflösungskurve zeigt Abb.3, in der die Strecke s in cm gegen die Zeit t in sec aufgetragen ist. Die Steigung ergibt die Eindringgeschwindigkeit $\dot{s} = ds/dt$. Die Auflösungsgeschwindigkeit $\dot{m}$ kann man in die Eindringgeschwindigkeit $\dot{s}$ unter Berücksichtigung der Dichte und der Oberfläche der polymeren Substanz umrechnen.

Mit der mikroskopischen Versuchsanordnung allein ist es aber noch nicht möglich, eine Quellschicht zu erkennen. Das gelingt erst durch Verwendung von Indikatoren, die in den Polymerproben dispergiert sind. Feiner Gasruß erweist sich als der beste Indikator; er wird in einer Polystyrol-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung suspendiert. Die Lösung wird auf eine Quecksilberoberfläche gegossen und das Lösungsmittel vorsichtig verdampft. Man erhält eine spannungsfreie Folie, die gut zwischen Objektträgern einschmelzbar ist. Beim Auflösungsversuch gestatten die mit den Makromolekülen herauswandernden Rußteilchen die Messung der Dicke der Quellschicht.

3) Ergebnisse und Diskussion

31) Mathematische Beschreibung des Auflösungsvorganges

Die Auflösungsgeschwindigkeit eines glasig polymeren Stoffes in einem Lösungsmittel ist im wesentlichen durch Diffusionsvorgänge bestimmt. Der Stofftransport läuft dabei über eine aus gequollenen Makromolekülen bestehende Zwischenschicht, in der die Polymerkonzentration stetig vom lösungsmittelfreien Polymeren bis zum polymerfreien Lösungsmittel abfällt. Für die mathematische Behandlung kann man das Ficksche Gesetz[38] anwenden, es lautet in seiner allgemeinsten Form:

$$\dot{c} = \nabla(D(c)\,\nabla c) \qquad (1)$$

$D(c)$ = differentieller, konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient in cm^2/sec

c = Konzentration in g/cm^3

Verfolgt man den Verlauf der Auflösung in Abb.2, so zeigt sich, daß sich nach einer Induktionsperiode ein quasistationärer Zustand einstellt. Die Konzentration an einem bestimmten Punkt in der Quellschicht ändert sich praktisch nicht mehr mit der Zeit, $dc/dt \approx 0$. Der stationäre Diffusionsstrom J in $g/(cm^2\ sec)$ beträgt dann:

$$J = -D(c)\,\nabla c \qquad (2)$$

Da nur die Diffusion in der Richtung normal zur Polymeroberfläche interessiert, legen wir in diese Richtung die x-Achse und schreiben:

$$J = -D(c)\,dc/dx \qquad (3)$$

Der Auflösungsprozeß erfolgt in einem Zweikomponentensystem. Für die Diffusionsströme des Polymeren (Index P) und des Lösungsmittels (Index LM) ergibt sich damit nach Hartley und Crank[39]:

$$J_P = -D_P\,dc_P/dx \qquad (4)$$

$$J_{LM} = -D_{LM}\,dc_{LM}/dx$$

In diesem System sind die x-Koordinaten der Bezugsfläche zu jeder Zeit so gelegt, daß durch sie nur die Eigendiffusionsströme J_P und J_{LM} hindurchtreten. D_P und D_{LM} sind dann die Eigendiffusionskoeffizienten, die wie $D(c)$ noch konzentrationsabhängig sind; dieser Hinweis soll in der Schreibweise künftig entfallen. Wegen der verschiedenen Beweglichkeit von Lösungsmittelmolekül und Makromolekül ist $D_P \neq D_{LM}$ und somit auch $J_P \neq J_{LM}$. Legt man hingegen die senkrecht zur Diffusion-Richtung stehende Bezugsfläche fest, so tritt infolge der verschiedenen Eigendiffusionsströme ein hydrostatischer Überdruck auf einer Seite des Systems auf. Dieser Überdruck wird durch einen kompensierenden Massenfluß ausgeglichen. Es gilt deshalb für die Gesamtvolumenströme J_P^V und J_{LM}^V, die sich aus Eigendiffusion und kompensierendem Massenfluß zusammensetzen:

$$J_P^V = -D_{P,LM}^V \, v_P \, \partial c_P/\partial x \qquad (5)$$

$$J_{LM}^V = -D_{LM,P}^V \, v_{LM} \, \partial c_{LM}/\partial x$$

Darin ist $D_{P,LM}^V$ bzw. $D_{LM,P}^V$ der Volumen-Diffusionskoeffizient für die Wanderung des Polymeren in das Lösungsmittel bzw. des Lösungsmittels in das Polymere.
v_P und v_{LM} sind die partiellen spezifischen Volumina der entsprechenden Komponenten, wobei vorausgesetzt ist, daß der bei der Mischung auftretende Volumeneffekt vernachlässigbar ist[40]:

$$v_P^o \approx v_P \qquad (6)$$

v_P^o = spezifisches Volumen des reinen Polymeren

Definitionsgemäß sind die Volumenströme entgegengerichtet, aber gleich:

$$J_P^V = -J_{LM}^V \qquad (7)$$

In einer binären Lösung gilt:

$$v_P \, c_P + v_{LM} \, c_{LM} = 1 \qquad (8)$$

und nach einer Differentation

$$v_P \, \partial c_P/\partial x + v_{LM} \, \partial c_{LM}/\partial x = 0 \qquad (9)$$

Daraus folgt durch Einsetzen in Gleichung (5):

$$D^V_{LM,P} \equiv D^V_{P,LM} = D \qquad (10)$$

Somit beschreibt nur ein Volumen-Diffusionskoeffizient die Diffusion und den kompensierenden Massenfluß der beiden Komponenten. D ist der gemeinsame Diffusionskoeffizient. Er hängt mit dem Eigendiffusionskoeffizient des Lösungsmittels bzw. des Polymeren durch die Beziehung

$$D = \varphi_P \, D_{LM} + \varphi_{LM} \, D_P \qquad (11)$$

zusammen[39;41]. Darin sind φ_P und φ_{LM} die Volumenbrüche der Komponenten. Bei höherer Polymerkonzentration, wie sie ganz besonders an der Oberfläche der angequollenen Tablette vorliegt, wird durch die schlechte Beweglichkeit des Makromoleküls der Eigendiffusionskoeffizient des Polymeren vernachlässigbar klein, $D_P \approx 0$. Es gilt deshalb:

$$D = D_{LM}(1 - \varphi_{LM}) \qquad (12)$$

Betrachtet man den Fall der Auflösung eines Makromoleküls in einem Lösungsmittel, so kann die Grenzfläche zwischen Lösungsmittel und festem Polymeren als Bezugsfläche festgelegt werden. Durch diese wird in der Zeiteinheit eine gewisse Polymermenge geschoben, die während des quasi-stationären Zustandes der in Lösung gegangenen Menge gleich ist und als Auflösungsgeschwindigkeit bezeichnet wird. Die Auflösungsgeschwindigkeit läßt sich, wie in Kap.29 ausgeführt, durch die Eindringgeschwindigkeit $\dot{s}$ in cm/sec wiedergeben. Der Volumendiffusionsstrom J^V_{LM} des Lösungsmittels, bezogen auf die Oberfläche der Polymerprobe, kann durch die Eindringgeschwindigkeit ausgedrückt werden:

$$J^V_{LM} = \dot{s} \qquad (13)$$

Aus (5) und (10) ergibt sich:

$$J^V_{LM} = -D\, v_{LM}\, \partial c_{LM}/\partial x \qquad (14)$$

Wird in den Grenzen $x = 0$; $c_{LM} = c_1$ und $x = \delta$; $c_{LM} = c_2$ integriert, so geht (14) über in:

$$J^V_{LM} \int_0^{\delta} dx = -v_{LM} \int_{c_1}^{c_2} D(c)dc \qquad (15)$$

wobei δ die Dicke der Quellschicht ist, während die Konzentrationen c_1 und c_2 die Quellschicht begrenzen. Führt man den mittleren Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ ein, der durch

$$\bar{D} = \frac{1}{c_2 - c_1} \int_{c_1}^{c_2} D(c)dc \qquad (16)$$

definiert ist, so erhält man aus (15):

$$J^V_{LM}\, \delta = -v_{LM}\, \bar{D}(c_2 - c_1) \qquad (17)$$

Unter Berücksichtigung von $v\, c = \varphi$ und (13) ergibt sich:

$$\dot{s} = -(\bar{D}/\delta)(\varphi_2 - \varphi_1) \qquad (18)$$

Hierbei ist φ_1 bzw. φ_2 der Volumenbruch des Lösungsmittels an der Grenzfläche Lösungsmittel-Quellschicht (Außenkonzentration) bzw. an der Grenzfläche Polymer-Quellschicht (Innenkonzentration).

Bei der Auflösung ist die Quellschicht auf der einen Seite von reinem makromolekularen Stoff begrenzt, da die beiden Komponenten – polymerer Stoff und Lösungsmittel – in jedem Verhältnis mischbar sind. Die Innenkonzentration φ_2 ist somit gleich Null.

Im allgemeinen erfolgt die Auflösung in reinem Lösungsmittel, damit wird die Außenkonzentration $\varphi_1 = 1$. Mit (18) erhalten wir für die Eindringgeschwindigkeit des Lösungsmittels:

$$\dot{s} = \bar{D}/\delta \qquad (19)$$

Wird dagegen in einer Lösung des Polymeren aufgelöst, so wird die Außenkonzentration $\varphi_1 = \varphi_{LM}$ und mit (18):

$$\dot{s} = (\bar{D}/\delta)\ \varphi_{LM} \qquad (20)$$

φ_{LM} ist der Volumenbruch des Lösungsmittels in der Lösung.

In (19) und (20) ist die Auflösung durch den mittleren gemeinsamen Volumendiffusionskoeffizienten beschrieben. Führt man dagegen den Eigendiffusionskoeffizienten D_{LM} des Lösungsmittels ein, so erhält man aus (14) mit (12) und (13) durch Integration:

$$\dot{s}\ \delta = -v_{LM} \int_{c_1}^{c_2} D_{LM}(1- \varphi_{LM})\ dc_{LM} \qquad (21)$$

Wegen $c_{LM} = \varphi_{LM}/v_{LM}$ und $dc_{LM} = d\ \varphi_{LM}/v_{LM}$ ergibt die Integration bei Berücksichtigung von (16) für die Auflösung in einer Lösung des Polymeren:

$$\dot{s} = (\bar{D}_{LM}/\delta)(\ \varphi_{LM} - \varphi_{LM}^2/2) \qquad (22)$$

$\bar{D}_{LM}$ ist der mittlere Eigendiffusionskoeffizient des Lösungsmittels.

Aufgrund der angestellten Betrachtungen läßt sich nunmehr der Auflösungsprozeß mit den beiden Diffusionskoeffizienten in einfachen Formeln beschreiben:

A) Auflösung in reinem Lösungsmittel ($\varphi_{LM} = 1$)

$$\dot{s} = \bar{D}/\delta \qquad (23)$$

oder $$\dot{s} = \bar{D}_{LM}/2\delta \qquad (23a)$$

B) Auflösung in einer Polymerlösung der Konzentration φ_{LM}

$$\dot{s} = (\bar{D}/\delta)\ \varphi_{LM} \qquad (24)$$

oder $$\dot{s} = (\bar{D}_{LM}/\delta)(\ \varphi_{LM} - \varphi_{LM}^2/2) \qquad (24a)$$

Die Gültigkeit der Formel (23) wird in den folgenden Auflösungsmessungen geprüft und bestätigt. Man kann diesen Ausdruck mit dem Ohmschen Gesetz vergleichen, denn der Strom des Lösungsmittels in das Polymere ist dem Quotienten aus Auflösespannung und Widerstandsschicht proportional.

Die Spannung oder Triebkraft der Lösung wird durch den Diffusionskoeffizienten und die Differenz des chemischen Potentials bestimmt, während die Quellschicht einen ihrer Größe entsprechenden Widerstand den diffundierenden Molekülen entgegensetzt. Diese Schicht beeinflußt deshalb durch ihre Größe und Zusammensetzung entscheidend den Ablauf des Auflösungsprozesses.

32) Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit

Für die Diffusion von Gasen in polymere Stoffe wurde zuerst von Barrer[42] gezeigt, daß der Diffusionskoeffizient in der Form

$$D = D_o \exp(-E_D/RT)$$

von der Temperatur abhängt.

Bei der Auflösung eines Polymeren diffundieren Lösungsmittelmoleküle in das feste Polymere. Es ist nun zu prüfen, ob die Auflösungsgeschwindigkeit, die durch $\dot{s} = \overline{D}/\delta$ mit dem Diffusionskoeffizienten zusammenhängt, die gleiche Temperaturabhängigkeit wie D aufweist. Zur Beantwortung dieser Frage wurden Messungen in einem Temperaturbereich von -40°C bis +40°C mit einem Polystyrol vom Molekulargewicht 32 000 in Toluol durchgeführt (Tab.2). In Abb.4 ist log $\dot{s}$ gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Der lineare Verlauf der Kurve bestätigt, daß sich — zumindest innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches — der Auflösungsvorgang ebenfalls durch die Gleichung der Form

$$\dot{s} = \dot{s}_o \exp(-E_A/RT)$$

beschreiben läßt, wobei $E_A \neq E_D$ ist, da die Quellschichtdicke ebenfalls von der Temperatur abhängt. E_A bezeichnen wir als scheinbare Aktivierungsenergie des Auflösungsprozesses. Sie hat für Polystyrol-Toluol den Wert $3{,}8 \cdot 10^3$ cal/mol. $\dot{s}_o$ ist eine Größe, die durch Molekulargewicht, Rührgeschwindigkeit und Quellschichtdicke beeinflußt wird.

Für den Fall der Auflösung von Polystyrol (M = 32 000) in Toluol mit einer bestimmten Strömung (Rührgeschwindigkeit: 700 upm) läßt sich der Prozeß durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$\dot{s} = 3{,}9 \cdot 10^{-2} \exp(-3{,}8 \cdot 10^{3}/RT)$$

Bei Messungen im strömungslosen Zustand (Kap.27) verringert sich $\dot{s}_o$ auf $2{,}9 \cdot 10^{-2}$ und stellt damit eine für das entsprechende Molekulargewicht charakteristische Größe dar, die in jedem anderen Auflösungsapparat reproduzierbar ist.

Die allgemeine Auflösungsformel für das System Polystyrol (M = 32 000) in Toluol lautet nunmehr:

$$\dot{s} = 2{,}9 \cdot 10^{-2} \exp(-3{,}8 \cdot 10^{3}/RT)$$

33) Temperaturabhängigkeit der Quellschichtdicke

Die Messungen der Quellschichtdicke nach der in Kap.29 beschriebenen Methode an den Systemen Polystyrol (M = 153 000) - Toluol und Polystyrol (M = 32 000) - Amylacetat zeigen (Tab.3 und 4) eine unerwartete Zunahme der Schichtdicke mit der Temperatur. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann durch eine Betrachtung über den Aufbau der Quellschicht gegeben werden.

In Kap.31 wurde bereits ausgeführt, daß die in den festen Stoff diffundierenden Lösungsmittelmoleküle einen hydrostatischen Überdruck erzeugen, durch den die schlecht beweglichen Makromoleküle zur Lösungsmittelseite hin gedrückt und von den nachdringenden Lösungsmittelmolekülen weiter solvatisiert werden. Im quasi-stationären Zustand der Auflösung bildet die Polymerlösung auf der Polymeroberfläche eine Quellschicht von konstanter Dicke. Die Polymerkonzentration durchläuft in der Quellschicht entlang der Normalen alle Werte vom reinen Polymeren bis zum reinen Lösungsmittel, da die beiden Komponenten völlig miteinander mischbar sind. An einem Punkt der Normalen erreicht die Konzentration einen Wert, welcher der Glas-

konzentration des betreffenden Systems gleich ist. An dieser Stelle teilt sich die Quellschicht in einen glasigfesten und einen plastisch-flüssigen Bereich.

Bekanntlich nimmt die Glaskonzentration mit der Temperatur zu. Erwärmt man nämlich ein in der Glaskonzentration vorliegendes Gel, wird seine Glastemperatur überschritten. Um es in den glasigen Zustand zurückzuführen, muß die innere Beweglichkeit des Systems durch Zufügen weiterer Makromoleküle wieder herabgesetzt werden.Es wandert somit die Grenzlamelle, deren Polymerkonzentration gleich der Glaskonzentration ist, zum reinen Polymeren hin. Damit wird der plastisch-flüssigen Schicht ein größerer Anteil an der gesamten Quellschicht zur Verfügung gestellt. Da aber in der plastisch-flüssigen Schicht ein schwächerer Konzentrationsgradient als in der festen Schicht angenommen werden darf, läßt eine Temperaturerhöhung auch die Quellschichtdicke anwachsen.

34) Allgemeiner Aufbau der Quellschicht

Nach den vorangegangenen Betrachtungen läßt sich über den Aufbau einer Quellschicht zusammenfassend folgendes sagen: Die aus dem Konzentrationsabfall in der Quellschicht resultierenden Zustände der Polymerlösung ergeben eine Einteilung in mehrere Zwischenschichten.

Mit dem Mikroskop sind schon zwei Schichten klar erkennbar, nämlich:

A) eine laminar strömende Oberschicht und

B) eine strömungslose Unterschicht.

Die Schicht A) soll hier wie in der Hydrodynamik als Strömungsgrenzschicht bezeichnet werden. Sie besteht schon aus völlig solvatisierten Makromolekülen, die wegen ihrer Viskosität erst langsam, dann schneller von der Unterschicht abgleiten.

Die strömungslose Unterschicht B) läßt sich weiter in drei Zwischenschichten unterteilen.

B_1) Hier erreicht die Polymerkonzentration Werte, bei

denen der Zustand einer Flüssigkeit mit fixierter Struktur[34;43] vorliegt. Wir nennen diese Zone die plastisch-elastische Schicht.

B_2) Wächst die Konzentration noch weiter, so gelangen wir bei der Glaskonzentration zu der fest-gequollenen Schicht, in der das System im eingefrorenen Zustand[44] vorliegt. Diese und die nachfolgende Infiltrationsschicht haben gegenüber den beiden oben aufgeführten Schichten nur eine sehr geringe Ausdehnung.

B_3) Es ist bekannt[45-47], daß in polymeren Gläsern Kanäle und Poren von mikromolekularen Dimensionen vorliegen. Beim Auflösungsvorgang ist also anzunehmen, daß in dieses Porenvolumen die Lösungsmittelmoleküle zuerst eindringen, ohne eine Quellung hervorzurufen. Die dadurch gebildete Schicht bezeichnen wir als Infiltrationsschicht.

35) Diffusionskoeffizienten

In Tab.3 und 4 sind die Quellschichtdicken und die entsprechenden Meßwerte der Auflösungsgeschwindigkeiten aufgezeichnet. Es ergibt sich damit unter Verwendung von $\bar{D} = \dot{s}\,\delta$ (Gl.23) die Möglichkeit, den mittleren gemeinsamen Diffusionskoeffizienten und aus seiner Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses anzugeben.

Für das System Polystyrol (M = 153 000) - Toluol sind die berechneten $\bar{D}$-Werte in Tab.5 und für Polystyrol (M = 32 000) - Amylacetat in Tab.6 wiedergegeben. Diese Angaben können mit Messungen des differentiellen Diffusionskoeffizienten von Lösungsmitteln in vernetzten Polymeren verglichen werden, die Rehage[48] durchführte. Er erhielt für die nicht-stationäre Diffusion von Toluol in Polystyrol, das mit Divinylbenzol vernetzt war, die Abhängigkeit des differentiellen Diffusionskoeffizienten von der Konzentration. Der maximale Diffusionskoeffizient hat nach Rehage bei einer Konzentration von $c_1 = 0{,}5$ g/cm^3 und einer Temperatur von 30°C einen Wert von:

$$D(c) = 1{,}95 \cdot 10^{-6} (cm^2/sec)$$

Berechnet man aus seiner Kurve den mittleren Diffusionskoeffizienten, so ergibt sich ein Wert von:

$$\overline{D} = 0{,}71 \cdot 10^{-6}$$

Aus noch nicht veröffentlichten interferometrischen Messungen der nicht-stationären Diffusion von Toluol in unvernetztes Polystyrol bei 20°C erhält man einen Wert von:

$$\overline{D} = 0{,}81 \cdot 10^{-6}$$

Die mittleren Diffusionskoeffizienten, welche aus dem stationären Auflösungsprozeß berechnet wurden (Tab.5), liegen etwas höher, was man auf den Einfluß der Lösungsmittelströmung auf den Stofftransport erklären kann. Obgleich die drei Diffusionsprozesse ihrer physikalischen Natur nach verschieden sind, unterscheiden sich die Werte der Diffusionskoeffizienten nur gering.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird durch die bekannte Beziehung

$$D = D_o \exp(-E_D/RT)$$

allgemein beschrieben. Abb.5 zeigt die Gültigkeit dieses Ausdruckes auch für den Lösungsvorgang in dem gemessenen Temperaturintervall. Die der Abb.5 entnommene Aktivierungsenergie erreicht für Polystyrol (M = 32 000) in Amylacetat einen Wert von:

$$E_D = 8{,}5 \text{ kcal/mol}$$

und für Polystyrol (M = 153 000) in Toluol einen Wert von:

$$E_D = 5{,}9 \text{ kcal/mol}$$

Dabei ist die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Molekulargewicht zu vernachlässigen, da für die Diffusion der Lösungsmittelmoleküle nicht die ganze Polymerkettenlänge entscheidend ist, sondern die Beweglichkeit der einzelnen Kettensegmente (siehe Kap.363).

Im Falle des Amylacetats ist die Aktivierungsenergie größer und der Diffusionskoeffizient geringer als die entsprechenden Werte für Toluol. Das ist durch die große Moleküllänge des Amylacetats und die schlechte Wechselwirkung seiner Moleküle mit den Polystyrolmolekülen zu

erklären.

Einen interessanten Vergleich der Diffusionskoeffizienten bei stationärer und nicht-stationärer Auflösung ermöglicht ein Ausdruck von Daynes[49] (siehe auch Frisch[50] und Barrer[51]) für die Dauer des nicht-stationären Teils der Gasdiffusion durch Polymermembranen. Man erhält für die Induktionsperiode L (time lag)

$$L = d^2/6\bar{D}(c_o) \qquad (25)$$

wobei d die Membrandicke und $\bar{D}$ der mittlere Diffusionskoeffizient des Gases ist. Wir wollen diese Beziehung auf den nicht-stationären Teil des Auflösungsprozesses übertragen. Dabei setzen wir für die Induktionsperiode L die Quellzeit t_Q und für die Membrandicke d die Quellschichtdicke δ. Dabei ergibt sich:

$$t_Q = \delta^2/6\ \bar{D} \qquad (26)$$

oder

$$\bar{D} = \delta^2/6\ t_Q$$

In Tab.7 sind die nach (23) für stationäre Diffusion und die nach (26) für nicht-stationäre Diffusion berechneten Diffusionskoeffizienten für Amylacetat in Polystyrol (M = 32 000) und Toluol in Polystyrol (M = 153 000) einander gegenübergestellt.

Die Werte für die Quellzeit t_Q sind den mikroskopischen Messungen der Auflösungsgeschwindigkeit entnommen. Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden berechneten Diffusionskoeffizienten ist überraschend, wenn man bedenkt, daß Gleichung (26) bei Verwendung des Faktors 6 streng genommen nur für die Diffusion durch ungequollene Membranen gültig ist. Die Gleichung (26) ist darüber hinaus auch auf gequollene Membranen anwendbar, worauf Barrer[51] bei Permeationsversuchen hinweist und außerdem offensichtlich auch auf den Auflösungsprozeß. Das ist besonders bemerkenswert, da die mit einer Membrane verglichene Quellschicht während der Quellzeit aufgebaut wird und erst zu Beginn des stationären Teils der Auflösung einen konstanten Wert annimmt.

36) Molekulargewichtsabhängigkeit des Auflösungsprozesses

361) Molekulargewicht und Auflösungsgeschwindigkeit

Die Auflösungsgeschwindigkeiten der unter Kap.21 beschriebenen homologen Polystyrole wurden in den Lösungsmitteln Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Amylacetat, Äthylacetat, Methyläthylketon und Dioxan gemessen und in den Tabellen 8 - 14 zusammengefaßt. Wird der Logarithmus der Auflösungsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus des Molekulargewichts aufgetragen, so liegen die Meßpunkte in einem weiten Molekulargewichtsbereich auf einer Geraden, die durch die Beziehung

$$\dot{s} = k\, M^{-A} \qquad (27)$$

gut beschrieben wird.

Abb.6 zeigt die unter verschiedenen Bedingungen mit Toluol gewonnenen Auflösungskurven. Kurve (1) und (3) wurden mit der normalen Auflösungsapparatur (Kap.25) unter verschiedenen Strömungsverhältnissen erhalten ($T = 25^{\circ}C$), wobei im ersten Fall mit einer Rührergeschwindigkeit von 700 upm, im zweiten im strömungslosen Raum (Kap.27) gearbeitet wurde. Kurve (4) ist unter gleichen Bedingungen wie (1) jedoch bei $-20^{\circ}C$ aufgenommen worden, während die Kurve (2) die mit dem Mikroskop bei $19^{\circ}C$ gemessene Eindringgeschwindigkeit des Lösungsmittels (Kap.29) wiedergibt.

Auffallend ist der parallele Verlauf der Kurven. A ist damit eine von den Versuchsbedingungen unabhängige Größe und k ein temperatur- und strömungsabhängiger Parameter. Die Konstanten für Polystyrol-Toluol sind für den Fall der Auflösung im strömungslosen Lösungsmittel bei $25^{\circ}C$:
$A = 0{,}45$ und $k = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$

Die Genauigkeit der Auflösungsmessungen ermöglicht nach Gleichung (27) eine der Viskosimetrie entsprechende Molekulargewichtsbestimmung, wobei auch das Gebiet von $M = 1000$ bis $M = 20\,000$ gut erfaßt wird, in dem Bestimmungen durch Viskosimetrie und Kryoskopie unsicher sind.

Die Gleichung (27) ist nicht mehr in dem Bereich von M = 400 bis M = 1200 gültig. Der Grund dafür ist, daß diese Oligomeren bei der Auflösungstemperatur nicht mehr im glasigen sondern im plastisch-elastischen Zustand vorliegen. Das Abweichen der Kurven bei Molekulargewichten über 150 000 findet seine Erklärung in der starken Verfilzung der langen Polymerketten. Diese Erscheinung soll in Kap. 364 genauer untersucht werden.

In Abb. 7 sind die Molekulargewichtsabhängigkeiten für die übrigen Lösungsmittel aufgetragen. Die Messungen wurden bei 25°C und zwei Lösungsmittelströmungen (Kurve a und b) durchgeführt und ergeben für den strömungslosen Fall (Kurve b) folgende Auflösungsformeln:

Toluol:	$\dot{s} = 5{,}0 \cdot 10^{-3} \, M^{-0{,}45}$
Tetrachlorkohlenstoff:	$\dot{s} = 2{,}7 \cdot 10^{-3} \, M^{-0{,}45}$
Amylacetat:	$\dot{s} = 4{,}0 \cdot 10^{-3} \, M^{-0{,}54}$
Äthylacetat:	$\dot{s} = 6{,}6 \cdot 10^{-3} \, M^{-0{,}50}$
Methyläthylketon:	$\dot{s} = 9{,}8 \cdot 10^{-3} \, M^{-0{,}54}$
Dioxan:	$\dot{s} = 1{,}8 \cdot 10^{-3} \, M^{-0{,}46}$

Man erkennt deutlich, daß A eine allgemeine Konstante ist, deren Größe bei $A \approx 0{,}5$ liegt, während k zwischen $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ und $9{,}8 \cdot 10^{-3}$ schwankt.

362) Molekulargewicht und Quellschicht

Die Quellschichtdicke δ in Abhängigkeit vom Molekulargewicht ist nach der Indikatormethode (Kap.29) bestimmt worden und in Tabelle 15 aufgeführt. (System: Polystyrol-Toluol bei 25°C)

Wie in Abb. 8 gezeigt wird, steigt δ mit $M^{1/2}$ bis zu einem Molekulargewicht von etwa 150 000 linear an. Oberhalb dieses kritischen Molekulargewichts finden wir einen starken Anstieg von δ, der den in Kap. 361 gefundenen Abfall der Auflösungsgeschwindigkeit verursacht. Eine Er-

klärung für dieses Verhalten wird in Kap.364 gegeben.

363) Molekulargewicht und Diffusionskoeffizient

Die Kenntnis der Molekulargewichtsabhängigkeit der Quellschicht und Auflösungsgeschwindigkeit gestattet, mit Gleichung (23) den Einfluß der Polymerkettenlänge auf den mittleren Diffusionskoeffizienten zu studieren. In Abb.9 ist die Eindringgeschwindigkeit $\dot{s}$ gegen $1/\delta$ aufgetragen; man erhält eine gerade Linie mit der Steigung $\overline{D}$. Dies zeigt, daß der Diffusionskoeffizient des eindringenden Lösungsmittels von der Quellschichtdicke und damit von der Größe des Makromoleküls nicht beeinflußt wird. Das ist erklärlich durch die Tatsache, daß die Diffusion der Lösungsmittelmoleküle im mikromolekularen Rahmen abläuft, die Platzwechselhäufigkeit also nur von der Beweglichkeit der Kettensegmente und nicht von der Gesamtlänge der Polymerkette abhängt.

Der Wert des Diffusionskoeffizienten, der aus der Steigung (Abb.9) ermittelt wird, beträgt

$$\overline{D} = 2{,}0 \cdot 10^{-6} \ (cm^2/sec)$$

und stimmt gut mit den in Tab.5 angegebenen Werten überein.

364) Quellschicht und Makromolekülknäuel

Die experimentellen Ergebnisse können in der Feststellung zusammengefaßt werden, daß der Einfluß des Molekulargewichts auf den Auflösungsvorgang ausschließlich durch die Veränderung der Quellschichtdicke hervorgerufen wird. Um diese Tatsache zu erklären, soll der Durchmesser eines makromolekularen Knäuels und sein Verhältnis zur Quellschichtdicke untersucht werden.

Werte für den mittleren Durchmesser des Polystyrolknäuels werden in der Literatur[52-56] durch den mittleren Kettenendenabstand $(\overline{h^2})^{1/2}$ angegeben, der aus Streulichtmessungen in verdünnten Benzol- oder Toluollösungen er-

halten wird. Die Werte ergeben bei Auftragung gegen $M^{1/2}$ in Abb.10 eine gerade Linie. Da die Quellschicht ebenfalls aus makromolekularen Knäuel aufgebaut ist, können wir die beiden Größen δ und $(\overline{h^2})^{1/2}$ in Beziehung setzen. In Abb.11 ist der Quotient $\delta/(\overline{h^2})^{1/2}$ gegen das Molekulargewicht aufgezeichnet. Er ist bis M $\approx$ 150 000 unabhängig vom Molekulargewicht und hat einen Wert von $1{,}2 \cdot 10^4$.

Wir können vereinfachend annehmen, daß eine Quellschicht aus ungefähr 10^4 Schichten – jede von der Stärke eines makromolekularen Knäuels – aufgebaut ist. Dabei ist die Tatsache zu berücksichtigen, daß die Knäuel in der Schicht in konzentrierter Lösung vorliegen, während die Werte für $(\overline{h^2})^{1/2}$ in verdünnter Lösung gemessen wurden.

Oberhalb eines Molekulargewichtes von 150 000 ist die Abhängigkeit der Schichtdicke von $M^{1/2}$ nicht mehr linear; wie Abb.8 zeigt, nimmt δ dann stärker zu. Dadurch steigt auch der Wert für $\delta/(\overline{h^2})^{1/2}$, der bis dahin vom Molekulargewicht unabhängig war (Abb.11); der Auflösungsvorgang wird so beträchtlich verlangsamt (Abb.6 und 7). Zur Erklärung dieser Erscheinungen kann die Buechesche Theorie[57] herangezogen werden, welche die Viskositätserhöhung einer Polymerschmelze bei großen Kettenlängen durch Auftreten von Molekülverschlingungen (entanglement) erklärt. Da Polymerschmelzen mit konzentrierten Polymerlösungen vergleichbar sind[58], ist es verständlich, daß auch in ihnen oberhalb eines kritischen Molekulargewichts Molekülverfilzungen ein stärkeres Ansteigen der Viskosität hervorrufen und eine Quellschicht stärker anwachsen lassen.

37) Auflösungsgeschwindigkeit und chemische Konstitution des Lösungsmittels

Die Auflösungsgeschwindigkeit oder die Diffusion des Lösungsmittels in den polymeren Stoff ist auch von der chemischen Beschaffenheit des Lösungsmittels abhängig. Eine Prüfung der Idealität eines Lösungsmittels ermöglicht das Einstein - Stokesche Gesetz:

$$D \sim 1/(\eta_{LM}\, r_{LM})$$

η_{LM} = Viskosität des Lösungsmittels
r_{LM} = mittlerer Radius eines Lösungsmittelmoleküls $\approx V_{LM}^{1/3}$
V_{LM} = Molvolumen des Lösungsmittels

Bei konstanter Temperatur und konstantem Molekulargewicht ist die Auflösungsgeschwindigkeit dem Diffusionskoeffizienten proportional. Es wird daher $\dot{s}$ gegen $1/(\eta_{LM}\, r_{LM})$ in Abb.12 aufgetragen. Eine gerade Linie kann durch die Punkte gelegt werden, die mit den Lösungsmitteln Dioxan, Amylacetat, Methyläthylketon und Äthylacetat erhalten wurden; der Wert für Tetrachlorkohlenstoff weicht erheblich von der Geraden ab, derjenige von Toluol fällt völlig heraus. Nach Schulz[59;60] ist der zweite Virialkoeffizient B im Ausdruck für den osmotischen Druck ein Maß für die thermodynamische Güte eines Lösungsmittels. Abb.12 zeigt, daß die thermodynamisch schlechten Löser in der Nähe der Geraden liegen. Die beiden als thermodynamisch "gut" bekannten Löser Toluol und Tetrachlorkohlenstoff zeigen wegen ihrer starken Wechselwirkung mit dem Polymeren eine geringe Idealität, was durch die Sonderstellung in Abb.12 voll bestätigt wird.

38) Thermodynamische und kinetische "Güte" eines Lösungsmittels

Die Messungen der Quellungsgeschwindigkeit an vernetzten Polystyrolen ließ Rehage[48] zu dem Schluß kommen, daß die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften eines Lösungsmittels Hand in Hand gehen.

Die Auflösungsgeschwindigkeitsmessungen unvernetzter Polystyrole führen zu einem anderen Ergebnis. Betrachtet man in Abb.12 die absolute Größe der Auflösungsgeschwindigkeit, so liegt es nahe, eine kinetische Güte neben der thermodynamischen Güte eines Lösungsmittels einzuführen. Es zeigt sich nämlich an dem Beispiel Methyläthylketon bzw. Äthylacetat und Tetrachlorkohlenstoff, daß die

Auflösungsgeschwindigkeiten für Methyläthylketon ($\dot{s} = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$) und Äthylacetat ($\dot{s} = 2{,}14 \cdot 10^{-5}$) höher liegen als die des Tetrachlorkohlenstoffs ($\dot{s} = 1{,}51 \cdot 10^{-5}$), während der B-Wert für Tetrachlorkohlenstoff ($B = 10{,}9 \cdot 10^{-6}$ in Atm l^2/g^2) die Werte für die beiden anderen Lösungsmittel ($B_1 = 2{,}84 \cdot 10^{-6}$; $B_2 = 1{,}06 \cdot 10^{-6}$) bei weitem übersteigt. Das Lösungsmittel Toluol ist als kinetisch und thermodynamisch "gut" ($\dot{s} = 2{,}82 \cdot 10^{-5}$; $B = 10{,}1 \cdot 10^{-6}$) und Amylacetat als kinetisch sowie thermodynamisch "schlecht" ($\dot{s} = 0{,}80 \cdot 10^{-5}$; $B = 2{,}6 \cdot 10^{-6}$) zu bezeichnen.

Zur Definition kann man folgendes sagen:
Die thermodynamische Güte wird durch den B-Wert bestimmt, dessen Größe von der chemischen Konstitution und Wechselwirkung der Lösungsmittel- und Polymermoleküle abhängt. Die kinetische Güte wird rein phänomenologisch durch die Größe der Auflösungsgeschwindigkeit definiert. Die kinetisch guten Löser zeichnen sich durch geringe Molekülgröße und Viskosität aus, die es den Molekülen erlaubt, schnell in das Kanalsystem eines polymeren Glases zu diffundieren, da sie sterisch nicht oder nur gering behindert werden.

Die Anwendung der Kinetik des Auflösungsvorganges auf den technisch wichtigen Prozeß der Lösung Polymerer (Weichmachung, Klebstoffe) gibt jetzt die Möglichkeit, die Lösungsmittel neben der thermodynamischen Güte auch nach ihrem kinetischen Lösungsvermögen einzuteilen und auszusuchen.

4) Zusammenfassung

Es wird eine Apparatur zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit von Polymeren und eine Methode zur mikroskopischen Bestimmung der Eindringgeschwindigkeit sowie der Quellschichtdicke beschrieben. Die mathematische Auswertung der Auflösungskurven ergibt für die Eindringgeschwindigkeit des Lösungsmittels in den polymeren Stoff:

$$\dot{s} = \bar{D}/\delta \qquad (cm/sec)$$

$\bar{D}$ ist der mittlere, gemeinsame Diffusionskoeffizient und δ die Dicke der aus gequollenen Makromolekülen bestehenden Grenzschicht.

Die Temperaturabhängigkeit des Auflösungsprozesses folgt der Beziehung:

$$\dot{s} = \dot{s}_o \exp(-E_A/RT)$$

E_A ist die scheinbare Aktivierungsenergie der Auflösung.

Die Quellschicht wird untersucht. Sie besteht auf der Lösungsmittelseite zuerst aus einer Strömungsgrenzschicht (flüssige Schicht). Darunter befindet sich eine plastisch-elastische Schicht, welche bei der Glaskonzentration in die fest-gequollene Schicht übergeht. Auf der Polymerseite endet die Quellschicht mit der Infiltrationsschicht.

Die aus Quellschichtmessungen berechneten Diffusionskoeffizienten für den quasi-stationären und nicht-stationären Teil des Auflösungsprozesses stimmen gut überein. Die Aktivierungsenergien für die Diffusion des Lösungsmittels in die polymere Substanz betragen für Toluol:

$$E_D = 5{,}9 \text{ kcal/mol}$$

und für Amylacetat:

$$E_D = 8{,}5 \text{ kcal/mol}$$

Auflösungsmessungen an einer Reihe homologer Polystyrole folgen in einem weiten Molekulargewichtsbereich der Beziehung:

$$\dot{s} = k\, M^{-A}$$

Der Parameter k ist von der Temperatur und der Strömung des Lösungsmittels abhängig, während der Wert von A bei 0,5 liegt und für die untersuchten Lösungsmittel (Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Amylacetat, Äthylacetat, Methyläthylketon und Dioxan) annähernd konstant ist.

Die Quellschichtdicke nimmt linear mit $M^{1/2}$ zu. Oberhalb M = 150 000 wächst die Quellschicht wegen einer Verfilzung der langen Polymerketten stärker an. Der mittlere Diffusionskoeffizient ist dagegen vom Molekulargewicht unabhängig.

Vergleiche mit dem Durchmesser eines makromolekularen Knäuels führen zu der Annahme, daß eine Quellschicht aus einer konstanten Anzahl von makromolekularen Schichten aufgebaut ist.

Es zeigt sich, daß zwischen thermodynamischer Güte – ausgedrückt durch den B-Wert – und kinetischer Güte eines Lösungsmittels – ausgedrückt durch $\dot{s}$ – unterschieden werden muß. Die thermodynamische Güte hängt von der chemischen Konstitution und damit der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel- und Polymermolekül ab, während die kinetische Güte durch Molekülgröße und Viskosität des Lösungsmittels bestimmt wird.

5) Tabellen

Tabelle 1

Molekulargewichte der Polystyrolfraktionen

Fraktion	$M \cdot 10^{-3}$	Fraktion	$M \cdot 10^{-3}$
1	973	11	2,54
2	398	12	1,31
3	235	13	1,23
4	223,7	14	0,786
5	153,4	15	0,642
6	74,0	16	0,513
7	36,0	17	0,477
8	32,0	18	0,459
9	20,1	19	0,429
10	5,04		

Tabelle 2

Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit (Fraktion 8 - Toluol)

Nr.	T(°C)	$\dot{s} \cdot 10^5$(cm/sec)	Nr.	T(°C)	$\dot{s} \cdot 10^5$(cm/sec)
51	-37,5	1,22	72	40,6	9,25
53	-10,5	2,70	73	40,5	8,70
54	-13,5	2,65	74	38,0	8,18
55	- 5,7	3,07	75	33,2	7,59
56	- 0,4	3,56	76	20,1	5,58
57	5,2	4,31	77	15,4	5,26
58	6,8	4,42	78	11,4	4,84
62	25,9	6,63	79	4,5	4,09
65	30,2	7,47	80	-19,2	2,30
66	30,2	7,28	81	-19,2	2,21
67	29,6	7,38	82	-24,2	1,88
68	35,7	8,56	84	-34,6	1,23
69	26,6	6,74			

Tabelle 3

Quellschichtdicke und Auflösungsgeschwindigkeit (Fraktion 5 - Toluol)

T (°C)	$\delta \cdot 10^2$ (cm)	$\dot{s} \cdot 10^5$ (cm/sec)
20	5,00 5,25	3,30 3,25
25	5,25 5,50	3,70 3,67
35	6,25 6,00 5,88	4,50 4,57 4,55
45	7,00 7,13 6,63	5,58 5,40 5,50
55	7,13 7,75 7,50	6,70 6,50 6,45
60	7,88 8,13	7,42 7,10

Tabelle 4

Quellschichtdicke und Auflösungsgeschwindigkeit (Fraktion 8 - Amylacetat)

T (°C)	$\delta \cdot 10^2$ (cm)	$\dot{s} \cdot 10^5$ (cm/sec)
20	2,07 2,15	2,05 2,05
30	2,36 2,51 2,44	2,83 2,75 2,70
40	2,81 2,74	3,73 3,90
50	3,11 3,25	5,00 5,10
60	3,55 3,70	6,90 7,02

Tabelle 5

Mittlerer Diffusionskoeffizient
(Fraktion 5 - Toluol)

T (°C)	$\bar{D} \cdot 10^6$ (cm^2/sec)
20	1,65 1,70
25	1,94 2,02
35	2,81 2,75 2,67
45	3,91 3,85 3,65
55	4,77 5,05 4,85
60	5,85 5,76

Tabelle 6

Mittlerer Diffusionskoeffizient
(Fraktion 8 - Amylacetat)

T (°C)	$\bar{D} \cdot 10^7$ (cm^2/sec)
20	4,25 4,40
30	6,68 6,90 6,83
40	10,5 10,7
50	15,6 16,6
60	24,5 26,0

Tabelle 7

Vergleich der mittleren Diffusionskoeffizienten aus Gl.(23) (stationär) und Gl.(26) (nicht-stationär)

LM	$\bar{D} = s\,\delta$ (23)	$\bar{D} = \delta^2/6t_Q$ (26)	t_Q(sec)	T(°C)
Amyl-acetat	$4{,}30\cdot10^{-7}$	$3{,}53\cdot10^{-7}$	210	20
Toluol	$1{,}68\cdot10^{-6}$	$1{,}56\cdot10^{-6}$	280	20

Tabelle 8

Molekulargewichtsabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit und Quellzeit (Lösungsmittel: Toluol)

A) T = 25°C; Rührerfrequenz = 700 upm

Nr.	Fraktion	$\dot{s}\cdot10^6$(cm/sec)	t_Q(sec)
126	15	548	12
127	14	490	12
128	12	332	12
129	12	346	12
130	11	247	15
130a	11	233	15
131	8	81,0	60
132	10	187	36
133	9	97,0	30
134	6	52,5	102
135	5	40,0	195
136	2	21,8	450
137	4	33,2	290
138	1	7,80	1080

B) T = 25°C; "strömungslos"

210	11	146	18
211	8	49,3	96
212	8	48,0	78
213	11	146	15

Fortsetzung Tabelle 8

C) T = -20°C; Rührerfrequenz = 700 upm

Nr.	Fraktion	s 10^6(cm/sec)
93	19	218
94	19	213
95	18	209
96	18	202
98	17	196
99	17	194
100	16	185
101	16	190
102	15	158
103	15	161
104	14	152
105	14	151
108	11	82,7
109	11	90,4
110	12	110
111	12	110
114	10	56,7
115	9	32,6
116	10	54,0
117	6	16,6
119	6	16,7
120	5	12,8
121	4	10,1
122	2	6,9
123	7	22,4
124	12	110
125	11	81,6

Tabelle 9

Molekulargewichtsabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit und Quellzeit
(Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff)

A) T = 25°C; Rührerfrequenz = 700 upm

Nr.	Fraktion	$\dot{s} \cdot 10^6$ (cm/sec)	t_Q (sec)
151	11	129	18
152	10	106	48
153	11	138	18
154	7	46	72
155	12	200	18
156	6	33,8	102
157	8	43,0	96
158	5	21,9	150
159	4	20,0	240
160	2	11,5	360
161	1	5,5	960

B) T = 25°C; "strömungslos"

203	11	82,5	48
205	11	78,0	60
206	8	26,1	84
207	8	26,1	108

Tabelle 10

(Lösungsmittel: Amylacetat)

A)

196	11	89,6	12
198	11	93,4	24
199	8	25,6	120
200	8	24,3	150

B)

215	3	5,1	1345
216	5	6,4	690
217	6	8,7	457

Fortsetzung Tabelle 10 B)

Nr.	Fraktion	$\dot{s} \cdot 10^6$ (cm/sec)	t_Q (sec)
218	9	17,9	246
219	10	39,7	102
220	13	87,0	42
195	11	56,3	36
197	11	56,3	36
201	8	15,4	120

Tabelle 11

(Lösungsmittel: Äthylacetat)

A)

162	11	229	18
164	10	165	24
165	6	45	48
166	5	29,7	72
168	8	67,5	30
169	1	7,0	240
170	12	315	12
171	5	30,9	-
172	2	18,2	240

B)

173	12	199	18
174	11	116	18
175	8	39,2	72
176	5	16,5	240
177	12	175	18
178	6	25	60

Tabelle 12

(Lösungsmittel: Methyläthylketon)

A)

Nr.	Fraktion	$\dot{s} \cdot 10^6$ (cm/sec)	t_Q (sec)
139	8	73,5	24
140	12	420	12
141	11	270	12
142	9	85,2	24
143	10	187	18
144	7	65,3	24
145	6	44,3	42
147	5	29,7	48
148	2	17,3	120
149	1	7,0	318

B)

193	11	143	18
194	11	151	-

Tabelle 13

(Lösungsmittel: Dioxan)

A)

179	12	139	24
180	11	77	66
181	8	34,9	108
182	5	15,0	270
183	4	13,4	450
184	11	96,6	18
185	12	136	18
189	11	98,6	24

B)

186	8	21,2	150
190	11	51,0	-
191	11	56,5	60
192	11	55,0	48

Tabelle 14

Messung der Auflösungsgeschwindigkeit mit dem Mikroskop (Lösungsmittel: Toluol; T = 19°C)

Nr.	Fraktion	$\dot{s} \cdot 10^6$ (cm/sec)	t_Q (sec)
225	8	63,5	50
226	8	62,0	70
228	8	63,0	70
239	11	240	20
240	11	220	25
241	11	240	15
245	11	230	-
243	12	275	10
244	12	275	10
249	10	154	30
251	6	47,0	80
252	6	44,0	100
253	5	33,0	280
254	4	25,0	500
259	4	24,0	660
256	2	17,0	-
257	2	-	750
260	2	16,5	990

Tabelle 15

Molekulargewichtsabhängigkeit der Quellschichtdicke (Lösungsmittel: Toluol)

Molekulargewicht	$\delta \cdot 10^2$ (cm)
1 310	0,55
2 540	0,70
5 040	0,95
32 000	2,20
74 000	3,75
153 400	5,50
223 700	6,60
398 000	11,50

6) Abbildungen

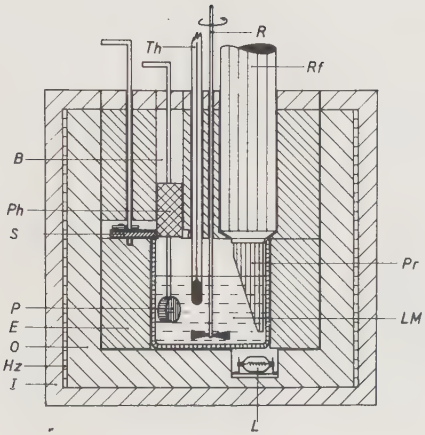

Abb.1. Meßapparatur

B = Raum zur Temperierung der Polymerprobe
Ph = Probenhalter
S = Schieber
P = Polymerprobe
E = Thermostateneinsatz
O = Thermostat
Hz = Heizwicklung
I = Isolation
Th = Thermometer
R = Rührer
Rf = Refraktometer
Pr = Prisma
LM = Lösungsmittel
L = Glühlampe

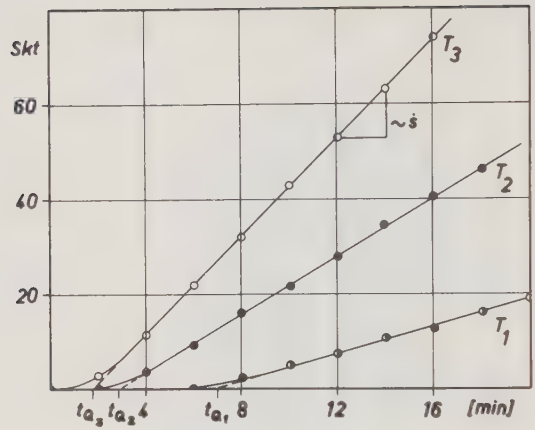

Abb.2. Auflösungskurven: Refraktometerskalenteile gegen Zeit. Temperatur $T_1 < T_2 < T_3$
t_Q = Quellzeit

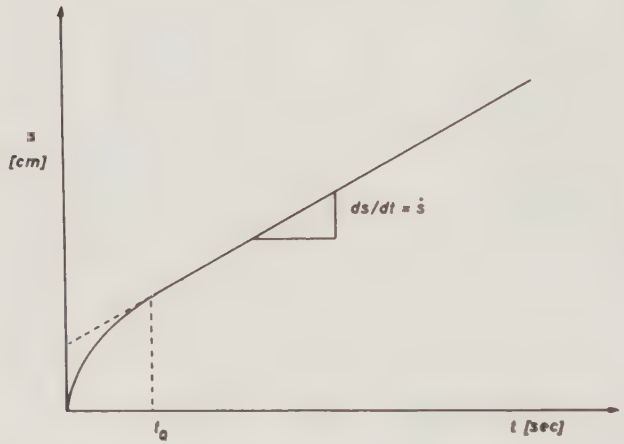

Abb.3. Weg - Zeit - Kurve des eindringenden Lösungsmittels. ṡ = Eindringgeschwindigkeit

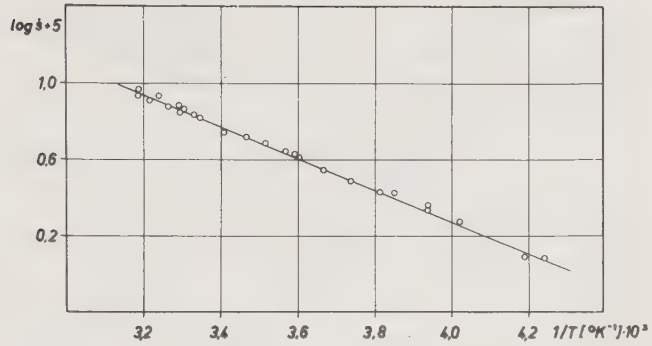

Abb.4. Temperaturabhängigkeit des Auflösungsprozesses. log ṡ — 1/T (Fraktion 8 - Toluol)

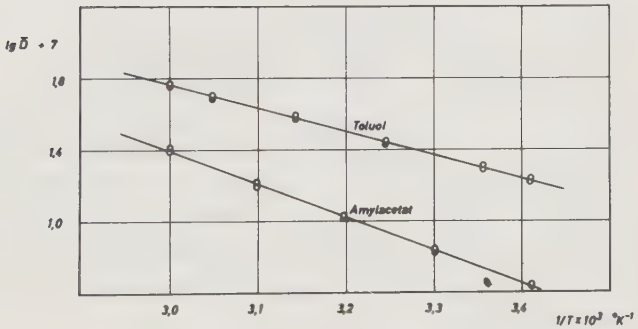

Abb.5. Temperaturabhängigkeit des mittleren Diffusionskoeffizienten $\overline{D}$ von Toluol - Fraktion 5 und Amylacetat - Fraktion 8.
E_D = 5,9 kcal/mol (Toluol)
E_D = 8,5 kcal/mol (Amylacetat)

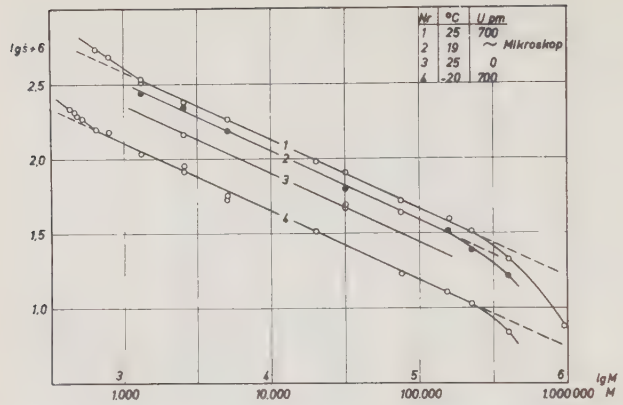

Abb.6. Molekulargewichtsabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit (Polystyrol - Toluol)

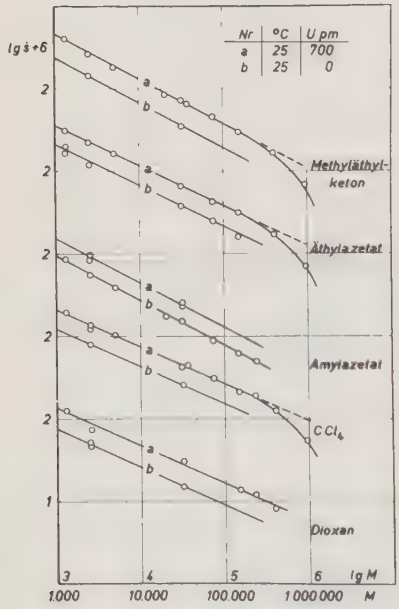

Abb.7. Molekulargewichtsabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit für verschiedenen Lösungsmittel und zwei Strömungsgeschwindigkeiten

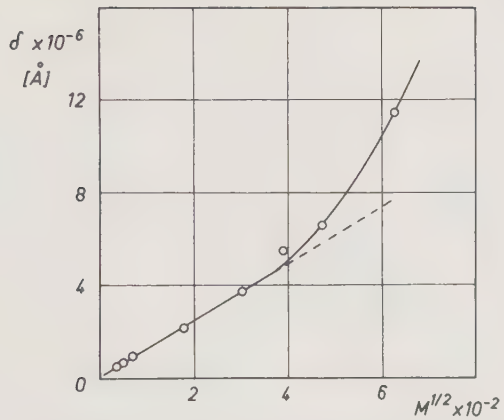

Abb.8. Änderung der Quellschichtdicke δ mit $M^{1/2}$
(Polystyrol - Toluol)

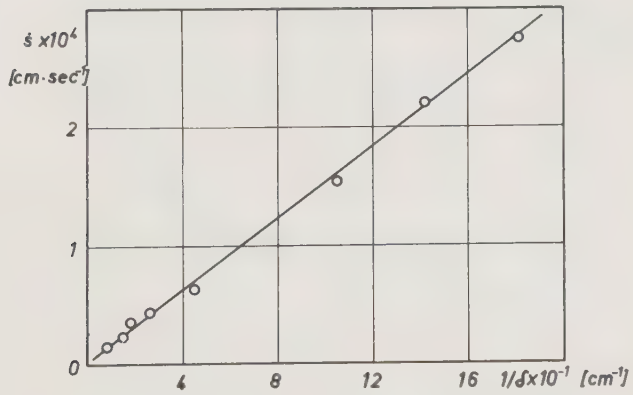

Abb.9. Prüfung von $\dot{s} = \overline{D}\ 1/\delta$.
$\overline{D}$ ist unabhängig vom Molekulargewicht
(Polystyrol - Toluol)

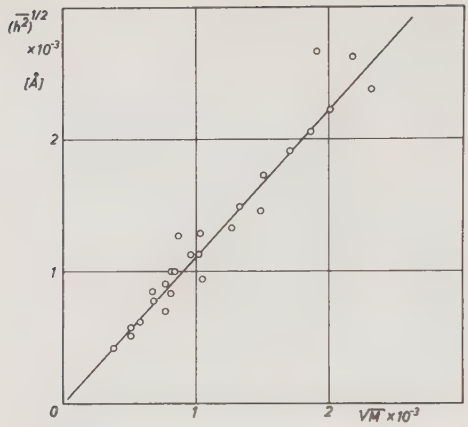

Abb.10. Auftragung des mittleren Kettenendenabstandes $(\overline{h^2})^{1/2}$ gegen $M^{1/2}$.
(Polystyrol - Benzol - Toluol)

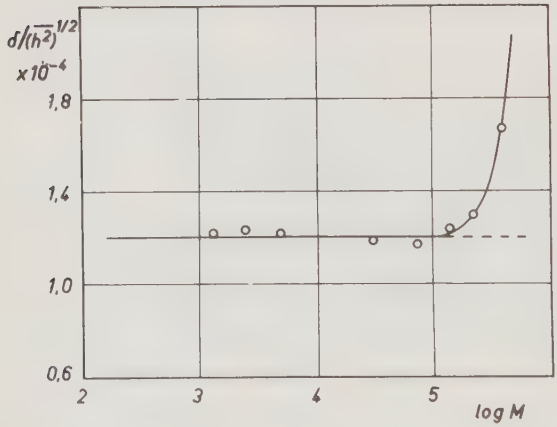

Abb.11. Molekulargewichtsabhängigkeit des Quotienten aus δ und $(\overline{h^2})^{1/2}$

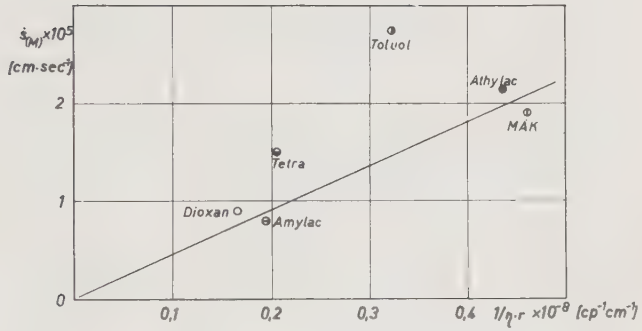

Abb.12. Prüfung der Lösungsmittel mit dem Einstein-Stokeschen Gesetz. Die Werte der Eindringgeschwindigkeit beziehen sich auf ein Polystyrol mit dem Molekulargewicht M = 100 000.
η = Viskosität des Lösungsmittels
r = mittlerer Radius eines Lösungsmittelmoleküls

7) Literatur

1) Noyes, A.A. und W.R.Whitney
Z.phys.Chem.,23, 689 (1897)

2) Nernst, W.
Z.phys.Chem.,47, 52 (1904)

3) Brunner, E.
Z.phys.Chem.,47, 56 (1904)

4) Prandtl, L.
Führer durch die Strömungslehre,
Vieweg,Braunschweig 1944

5) Clack, B.W.
Proc.Phys.Soc.,36, 313 (1924)

6) Klein, A.
Z.anorg.allg.Chem.,137, 56 (1924)

7) Uchida, S. und I.Nakayama
J.Ind.Chem.Soc.Japan, 36, 653 (1933)

8) King, C.V. und M.M.Bravermann
J.Am.Chem.Soc., 54, 1744 (1932)

9) King, C.V.
J.Am.Chem.Soc., 57, 828 (1935)

10) King, C.V. und W.H.Cathcart
J.Am.Chem.Soc., 59, 63 (1937)

11) King, C.V. und P.L.Howard
Ind.Eng.Chem., 29, 75 (1937)

12) Abramson, M.B. und C.V.King
J.Am.Chem.Soc., 61, 2290 (1939)

13) Lewitsch, V.
J.phys.Chem.USSR, 18, 335 (1944)

14) Buben, N. und D.Frank-Kamenetzki
J.phys.Chem.USSR, 20, 225 (1946)

15) Zdanovski, A.B.
J.phys.Chem.USSR, 20, 869 (1946)

16) Zdanovski, A.B.
J.phys.Chem.USSR, 25, 170 (1951)

17) Wagner, C.
J.phys.Coll.Chem., 53, 1030 (1950)

18) Aksel'rud, G.A.
J.phys.Chem.USSR, 28, 1725 (1954)

19) Aksel'rud, G.A.
J.phys.Chem.USSR, 28, 2107 (1954)

20) Aksel'rud, G.A.
Nauk.Sapiski.L'vov.Politekh.Inst.
Ser.Khim-Teknol., 29, No.1, 63 (1955)

21) Damköhler, G.
Der Chemie-Ing., Bd.III/1 S.370
Leverkusen, 1957

22) Corbiere, J.,P.Terra und R.Paris
J.Polymer Sci., 8, 101 (1952)

23) Taube, H. und J.L.Hoard
O.R.S.D. Report Nr.5759, 6.Nov.1945

24) De Haan
Diss.,Cornell Univ. Ithaca, N.Y.,1949

25) Delmonte; J.
Ind.Eng.Chem., 34, 764 (1942)

26) Ueberreiter, K. und F.Asmussen
J.Polymer Sci., 23, 75 (1957)

27) Stuart, H.A.
Die Physik der Hochpolymeren,II S.730
Berlin 1953

28) Umstätter, H.
Makromol.Chem., 12, 94 (1954)

29) Umstätter, H.
Koll.Z., 145, 102 (1956)

30) Mark, H.
Der feste Körper, S.103, Leipzig 1938

31) Houwink, R.R.
J.prakt.Chem., 157, 15 (1940)

32) Pepper, D.C.
J.Polymer Sci., 7, 347 (1951)

33) Ueberreiter, K. und W.Krull
Makromol.Chem., 24, 50 (1957)

34) Ueberreiter, K. und H.J.Orthmann
Kunststoffe, 48, 525 (1958)

35) Asmussen, F.
Dipl.Arbeit,FU Berlin, 1956

36) Frank-Kamenetzki, D.A.
Stoff- und Wärmeübertragung in der
chem. Kinetik, S.9, Berlin 1959

37) Hartley, G.S.
Trans.Farad.Soc., 42B, 6 (1946)
Trans.Farad.Soc., 45, 820 (1949)

38) Fick, A.
Pogg.Ann.Phys.u.Chem., 94, 59 (1855)

39) Hartley, G.S. und J.Crank
Trans.Farad.Soc., 45, 801 (1949)

40) Signer, R. und R.Grošs
Helv.chim.Acta, 17, 59 (1934)

41) Hutcheon, A.T.,R.J.Kokes,J.L.Hoard und F.A.Long
J.Chem.Phys., 20, 1232 (1952)

42) Barrer, R.M.
Nature (London), 140, 106 (1937)
Trans.Farad.Soc., 35, 628 (1939)

43) Ueberreiter, K.
Z.phys.Chem., B45, 361 (1940)

44) Jenckel, E und R.Heusch
Koll.Z., 130, 89 (1953)

45) Streeter, D.J. und R.F.Boyer
Ind.Eng.Chem., 43, 1790 (1951)

46) Schulz, G.V. und H.Gerrens
Z.phys.Chem.(Frankfurt), 7, 182 (1956)

47) Kargin, V.A.
J.Polymer Sci., 23, 47 (1957)

48) Rehage, G.
Vortrag II A 15, Symposium über Makromoleküle,
Wiesbaden 1959

49) Daynes, H.
Proc.Roy.Soc., A97, 286 (1920)

50) Frisch, H.L.
J.Phys.Chem., 61, 93 (1957)
J.Phys.Chem., 62, 401 (1958)
J.Phys.Chem., 63, 1249 (1959)
J.Phys.Chem., 63, 1022 (1959)

51) Barrer, R.M. und R.R.Fergusson
Trans.Farad.Soc., 54, 989 (1958)

52) Outer, P.,C.I.Carr und B.H.Zimm
J.Chem.Phys., 18, 830 (1950)

53) Bueche, A.M.
J.Am.Soc., 71, 1452 (1949)

54) Hengstenberg, J.
Makromol.Chem., 6, 127 (1951)

55) Kunst, E.D.
Rec.trav.chim., 69, 125 (1950)

56) Notley, N.T. und P.J.Debye
J.Polymer Sci., 17, 99 (1955)

57) Bueche, F.
J.Chem.Phys., 20, 1959 (1952)
J.Chem.Phys., 25, 599 (1956)
J.Appl.Phys., 26, 738 (1955)

58) Schulz, G.V., K.v.Günner und H.Gerrens
Z.phys.Chem.(Frankfurt), 4, 192 (1955)

59) Schulz, G.V.
Angew.Chem., 64, 553 (1952)

60) Schulz, G.V. und H.Hellfritz
Z.Elektrochem., 57, 835 (1953)

Diese Arbeit wurde im Fritz - Haber - Institut der Max - Planck - Gesellschaft in Berlin - Dahlem unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Professor Dr. K. Ueberreiter durchgeführt.

Für die ständige Förderung dieser Arbeit durch wertvolle Anregungen und fruchtbare Diskussionen möchte ich Herrn Professor Dr. K. Ueberreiter meinen herzlichsten Dank sagen.

Dem Leiter der Werkstatt des Fritz-Haber-Institutes, Herrn Mechanikermeister W. Schulz, soll besonders für die sorgfältige Arbeit bei der Herstellung der Auflösungsapparaturen gedankt werden.

L e b e n s l a u f

Am 2. September 1928 wurde ich, Frithjof Asmussen, als Sohn des Oberingenieurs Johannes Asmussen und seiner Ehefrau Hilde geb. Zeigmeister in Berlin geboren.

Von 1935 bis 1939 besuchte ich in Duisburg am Rhein und ab 1937 in Berlin die Volksschule und anschließend die Schadowschule – eine Oberrealschule – in Berlin-Zehlendorf. Nach der Evakuierung Berlins im Herbst 1943 lebte ich ein Jahr in Ibbenbüren in Westfalen und nahm auch am Unterricht der dortigen Oberschule teil.

Im August 1944 erhielt ich die Einberufung als Luftwaffenhelfer zur Flak. Bei den Kämpfen um Berlin wurde ich am 1. Mai 1945 verwundet und geriet anschließend in russische Gefangenschaft. Wegen meines schlechten Gesundheitszustandes erfolgte bereits im August 1945 die Entlassung, sodaß ich nach längerer Erholungszeit im November 1945 am Unterricht der Schadowschule wieder teilnehmen konnte. An dieser Schule legte ich auch am 18.Juni 1947 die Reifeprüfung ab.

Bis zum Beginn meines Studiums arbeitete ich als Laborant im jetzigen Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.

Die Zulassung zum Chemiestudium an der Freien Universität Berlin erhielt ich für das Sommersemester 1949. Im April 1952 legte ich die Diplomvorprüfung ab und begann 1953 mit der Diplomarbeit, die ich im März 1956 mit der Diplomhauptprüfung abschloß. Unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Ueberreiter habe ich anschließend im Fritz-Haber-Institut die vorliegende Arbeit angefertigt. In diese Zeit fiel auch meine Tätigkeit als Assistent in den Vorlesungen "Chemie und Physik der Kunststoffe" (Professor Ueberreiter), "Physikalisch-chemische Rechenübungen" (Professor Plieth) und im "Physikalisch-chemischen Praktikum" (Professor Stranski).